

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-200034
(P2001-200034A)

(43)公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
C 0 8 G 63/00		C 0 8 G 63/00	
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	CFD
5/18		5/18	
// C 0 8 L 67:00		C 0 8 L 67:00	

審査請求 未請求 請求項の数40 O.L (全24頁)

(21)出願番号	特願2000-396447(P2000-396447)	(71)出願人	500100822 ティコナ・エルエルシー アメリカ合衆国ニュージャージー州07901, サミット, モーリス・アベニュー 90
(22)出願日	平成12年12月27日(2000.12.27)	(72)発明者	エイチ・クレイ・リンスティッド, ザ・サード アメリカ合衆国ニュージャージー州08809, クリントン, メッシング・ロード 19
(31)優先権主張番号	09/483103	(72)発明者	ドミニク・エル・カンジャノ アメリカ合衆国ニュージャージー州08853, ネシャニク, リバー・ロード 933
(32)優先日	平成12年1月14日(2000.1.14)	(74)代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名)
(33)優先権主張国	米国(US)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	09/648147		
(32)優先日	平成12年8月25日(2000.8.25)		
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 伸縮自在なポリマーを製造するための組成物および方法ならびにそれらによって製造される造形物品

(57)【要約】

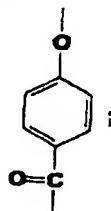
【課題】 種々の造形物品の製造に使用するのに適した高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーを製造するための方法および組成物ならびにそれらによって製造される造形物品に関する。

【解決手段】 p-ヒドロキシ安息香酸；6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、少なくとも1つの芳香族二酸；および、少なくとも1つの芳香族ジオールおよび/またはその少なくとも一部が4, 4'-ビフェノールであるヒドロキシルアミン成分；および、選択された1, 3-(メタ-)結合を有するポリマーを生ずる1種以上の芳香族モノマーから誘導される繰り返し単位を有する伸縮自在な液晶ポリマー。伸縮自在なポリマーは、多層ラミネートおよび2成分纖維に特に適している。

BEST AVAILABLE COPY

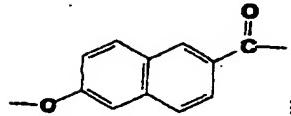
【特許請求の範囲】

【請求項1】 繰り返し単位I, II, III, IVおよびVから本質的になる高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーであり、
繰り返し単位Iが、
【化1】



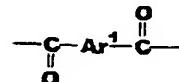
*であり；繰り返し単位IIが、

【化2】



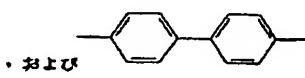
であり；繰り返し単位IIIが、

【化3】



(式中、Ar¹は、

【化4】



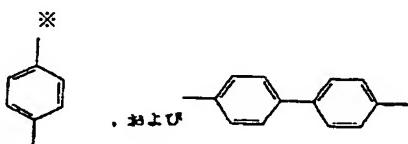
およびそれらの混合物からなる群より選択される。] で
あり；繰り返し単位IVが、

【化5】



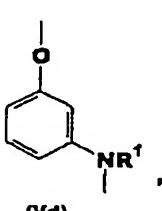
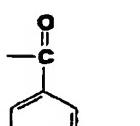
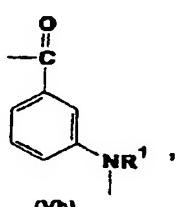
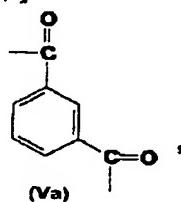
* [式中、Ar²は、

20 【化6】



およびそれらの混合物からなる群より選択され、Xは、
OおよびNR²[ここで、R²は、独立に、水素；およ
び、C₁-C₆アルキルからなる群より選択される。]から
なる群より選択される。] であり；繰り返し単位V
が、

【化7】



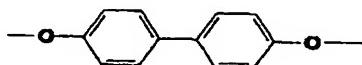
[ここで、R¹は、独立に、水素；および、C₁-C₆ア
ルキルからなる群より選択される。] およびそれらの混

合物からなる群より選択され；繰り返し単位Iが、ポリ
マー中に、約15-約60mol%の量存在し；繰り返
し単位IIが、ポリマー中に、約15-約60mol%
の量存在し；繰り返し単位IIIが、ポリマー中に、約
5-約20mol%の量存在し；繰り返し単位IVが、
ポリマー中に、約5-約20mol%の量存在し；繰り
返し単位Vが、ポリマー中に、約7-約15mol%の
量存在し；かつ、

(a) 繰り返し単位IおよびIIは、合わせて、ポリ
マー中に、約50-約75mol%の量存在し；

(b) ポリマーは、式：

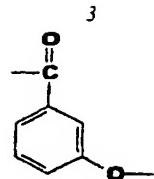
40 【化8】



で表される繰り返し単位少なくとも約5mol%を含有
するが、

ただし、繰り返し単位IIは、ポリマーが、単位(V
a), (Vb) および (Vd) ならびにそれらの混合物
からなる群より選択される単位の合計0-5mol%と
組合わさって、

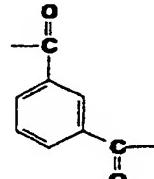
50 【化9】



をも含有する場合（および時）、ポリマー中に、少なくとも約30mol%の量存在する、前記ポリマー。

【請求項2】 繰り返し単位Vが、

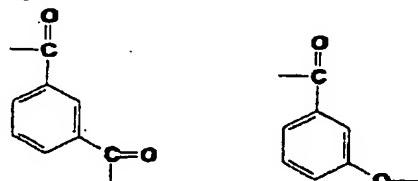
【化10】



である、請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 繰り返し単位Vが、

【化11】



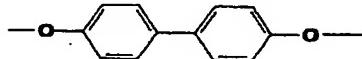
およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載のポリマー。

【請求項4】 繰り返し単位Vが、ポリマー中に、約10—約15mol%の量存在する、請求項1に記載のポリマー。

【請求項5】 繰り返し単位Vが、ポリマー中に、約10—約15mol%の量存在する、請求項3に記載のポリマー。

【請求項6】 繰り返し単位IVが、

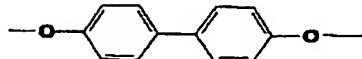
【化12】



である、請求項1に記載のポリマー。

【請求項7】 繰り返し単位IVが、

【化13】



である、請求項3に記載のポリマー。

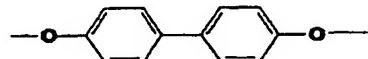
【請求項8】 繰り返し単位IIIが、

【化14】

である、請求項3に記載のポリマー。

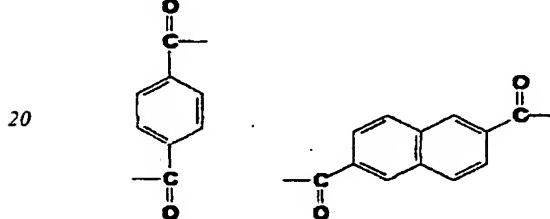
【請求項9】 繰り返し単位IVが、

【化15】



であり；繰り返し単位IIIが、

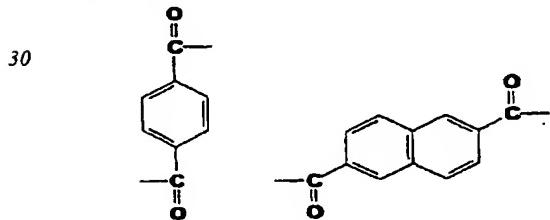
【化16】



およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項2に記載のポリマー。

【請求項10】 繰り返し単位IIIが、

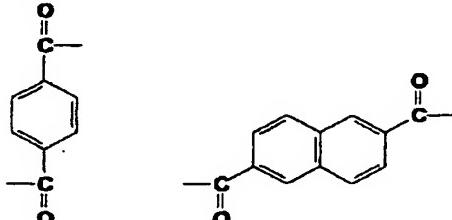
【化17】



およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載のポリマー。

【請求項11】 繰り返し単位IIIが、

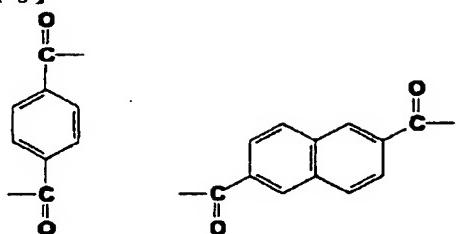
【化18】



およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項3に記載のポリマー。

【請求項12】 繰り返し単位ⅠⅠが、

【化19】



およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項6に記載のポリマー。

【請求項13】 繰り返し単位Ⅰが、ポリマー中に、約30-約35mol%の量存在し；繰り返し単位ⅠⅠが、ポリマー中に、約30-約35mol%の量存在し；繰り返し単位ⅠⅢが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在し；繰り返し単位Ⅳが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在し；繰り返し単位Ⅴが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在する、請求項1に記載のポリマー。

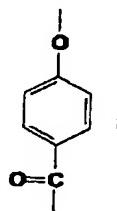
【請求項14】 繰り返し単位Ⅰが、ポリマー中に、約30-約35mol%の量存在し；繰り返し単位ⅠⅠが、ポリマー中に、約30-約35mol%の量存在し；繰り返し単位ⅠⅢが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在し；繰り返し単位Ⅳが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在し；繰り返し単位Ⅴが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在する、請求項3に記載のポリマー。

【請求項15】 繰り返し単位Ⅰが、ポリマー中に、約30-約35mol%の量存在し；繰り返し単位ⅠⅠが、ポリマー中に、約30-約35mol%の量存在し；繰り返し単位ⅠⅢが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在し；繰り返し単位Ⅳが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在し；繰り返し単位Ⅴが、ポリマー中に、約10-約15mol%の量存在する、請求項7に記載のポリマー。

【請求項16】 繰り返し単位Ⅰ, Ⅲ, Ⅳ, ⅤおよびVから本質的になる高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーであり、

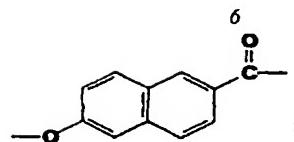
繰り返し単位Ⅰが、

【化20】



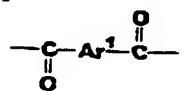
であり；繰り返し単位ⅠⅠが、

【化21】



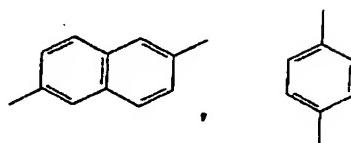
であり；繰り返し単位ⅠⅢが、

【化22】



〔式中、Ar¹は、

【化23】



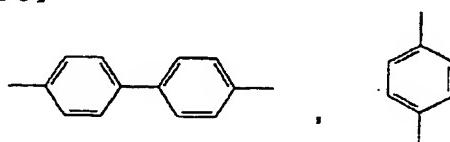
およびそれらの混合物からなる群より選択される。〕で
あり；繰り返し単位Ⅳが、



IV

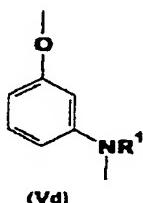
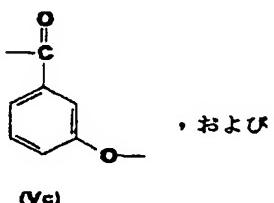
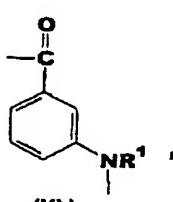
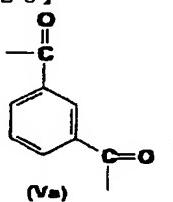
〔式中、Ar²は、

【化25】



30 およびそれらの混合物からなる群より選択される。〕で
あり；繰り返し単位Ⅴが、

【化26】



〔ここで、R¹は、水素である。〕およびそれらの混合物からなる群より選択され；前記ポリマーが、本質的に、約20-約40mol%の繰り返し単位Ⅰ；約20-

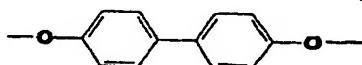
50 -約40mol%の繰り返し単位ⅠⅠ；約10-約15

7
mo 1 %の繰り返し単位 I I I ; 約 10 - 約 15 mo 1 %の繰り返し単位 I V ; および、約 10 - 約 15 mo 1 %の繰り返し単位 V からなり；かつ、

(a) 繰り返し単位 I および I I が、合わせて、ポリマー中に、約 60 - 約 70 mo 1 %の量存在し；

(b) ポリマーが、式：

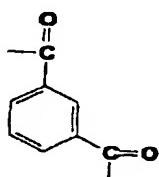
【化 27】



で表される繰り返し単位を少なくとも約 5 mo 1 %を含有し；

(c) ポリマーが、式：

【化 28】

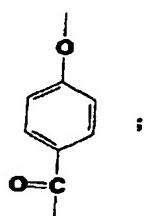


で表される繰り返し単位を少なくとも約 5 mo 1 %を含有する、前記ポリマー。

【請求項 17】 繰り返し単位 I, I I, I I I, I V および V から本質的になる高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーであり、

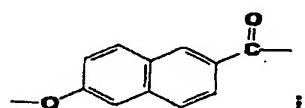
繰り返し単位 I が、

【化 29】



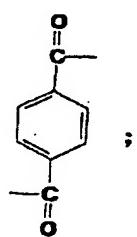
であり；繰り返し単位 I I が、

【化 30】



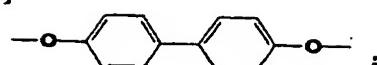
であり；繰り返し単位 I I I が、

【化 31】



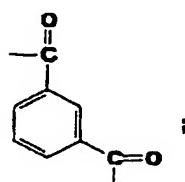
であり；繰り返し単位 I V が、

【化 32】



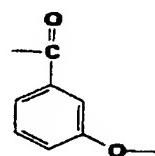
であり；繰り返し単位 V が、

【化 33】



であり；前記ポリマーが、本質的に、約 30 - 約 35 mo 1 %の繰り返し単位 I ; 約 30 - 約 35 mo 1 %の繰り返し単位 I I ; 約 10 - 約 15 mo 1 %の繰り返し単位 I I I ; 約 10 - 約 15 mo 1 %の繰り返し単位 I V ; および、約 10 - 約 15 mo 1 %の繰り返し単位 V からなる、前記ポリマー。

【請求項 18】 繰り返し単位 V が、
【化 34】



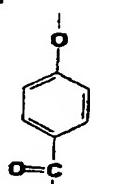
である、請求項 15 に記載のポリマー。

【請求項 19】 請求項 1 のポリマーから製造される造形物品。

30 【請求項 20】 請求項 1 のポリマーから形成されるフィルム。

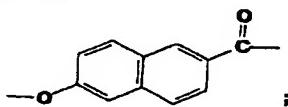
【請求項 21】 繰り返し単位 I, I I, I I I, I V および V によって構成される液晶ポリマーであり、繰り返し単位 I が、

【化 35】



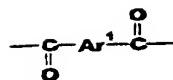
であり；繰り返し単位 I I が、

【化 36】



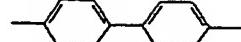
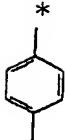
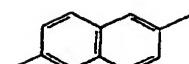
であり；繰り返し単位 I I I が、

【化 37】



III

* [式中、 Ar^1 は、
【化38】]

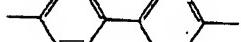
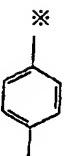
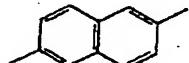


およびそれらの混合物からなる群より選択される。] で
あり；繰り返し単位 I V が、

【化39】

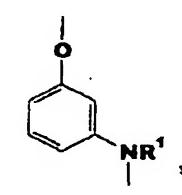
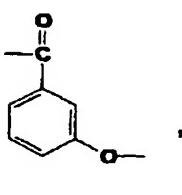
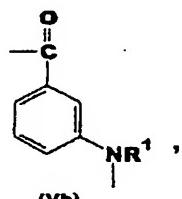
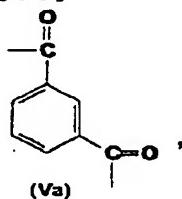


IV



およびそれらの混合物からなる群より選択され、Xは、
独立に、OおよびNR²[ここで、R²は、独立に、水
素；および、C₁—C₆アルキルからなる群より選択され
る。]からなる群より選択される。] であり；繰り返し
単位 V が、

【化41】



[ここで、R¹は、独立に、水素；および、C₁—C₆ア
ルキルからなる群より選択される。] およびそれらの混
合物からなる群より選択される配合物であり；繰り返し
単位 I が、約15—約60mol%の量存在し；繰り返し
単位 II が、約15—約60mol%の量存在し；繰
り返し単位 III が、約5—約20mol%の量存
在し；繰り返し単位 IV が、約5—約30mol%の量存
在し；繰り返し単位 V が、約7—約15mol%の量存
在し；かつ、

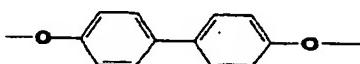
(a) 繰り返し単位 I および II は、合わせて、約5
0—約75mol%の量存在し：

(b) ポリマーは、式：

* [式中、 Ar^2 は、
【化40】]

10

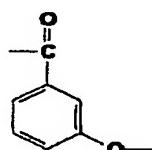
【化42】



で表される繰り返し単位少なくとも約5mol%を含有
するが、

ただし、繰り返し単位 III は、ポリマーが、単位 (V
a), (Vb) および (Vd) およびそれらの混合物か
らなる群より選択される単位の合計0—5mol%と組
合わせて、

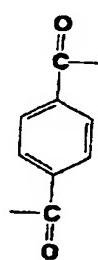
【化43】



をも含有する場合（および時）、繰り返し単位 III が、
少なくとも約30mol%の量存在する、前記ポリマ
ー。

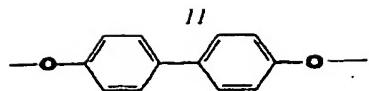
【請求項22】 繰り返し単位 III が、

【化44】



であり；繰り返し単位 IV が、

50 【化45】



である、請求項21のポリマー。

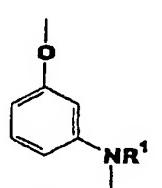
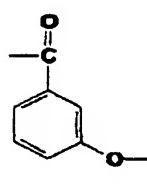
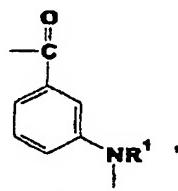
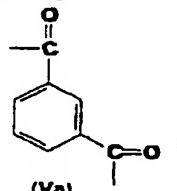
【請求項23】 繰り返し単位Vが、式(Va)、(Vc)およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項22のポリマー。

【請求項24】 前記繰り返し基Vが、(Va)である、請求項22のポリマー。

【請求項25】 繰り返し単位Iが、約30—約35mol%の量存在し；繰り返し単位IIが、約30—約35mol%の量存在し；繰り返し単位IIIが、約10—約15mol%の量存在し；繰り返し単位IVが、約20—約30mol%の量存在し；繰り返し単位Vが、約10—約15mol%の量存在する、請求項24のポリマー。

【請求項26】 高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーを形成するための方法であつて、

【化46】



10

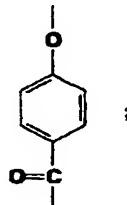
20

30

* [式中、R¹は、独立に、水素；および、C₁—C₆アルキルからなる群より選択される。] およびそれらの混合物からなる群より選択される繰り返し単位Vを、繰り返し単位I、II、IIIおよびIVを含むポリマーに配合することを含み、

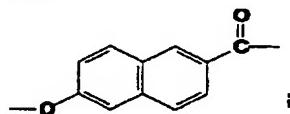
繰り返し単位Iが、

【化47】



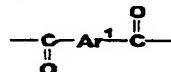
であり；繰り返し単位IIが、

【化48】



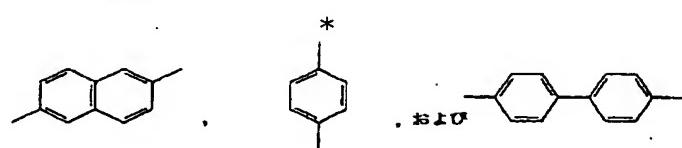
であり；繰り返し単位IIIが、

【化49】



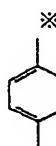
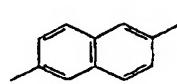
[式中、Ar¹は、

【化50】



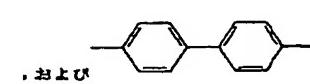
およびそれらの混合物からなる群より選択される。] で
あり；繰り返し単位IVが、

【化51】



※ [式中、Ar²は、

【化52】



およびそれらの混合物からなる群より選択され、Xは、
独立に、OおよびNR²[ここで、R²は、独立に、水

素；および、C₁—C₆アルキルからなる群より選択され
る。] からなる群より選択される。] であり；本質的

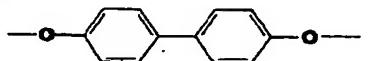
13

に、約15-約60mol%の繰り返し単位I；約15-約60mol%の繰り返し単位II；約5-約20mol%の繰り返し単位III；約5-約20mol%の繰り返し単位IV；および、約7-約15mol%の繰り返し単位Vからなり；かつ、

(a) 繰り返し単位IおよびIIは、合わせて、ポリマー中に、約50-約75mol%の量存在し；

(b) ポリマーは、式：

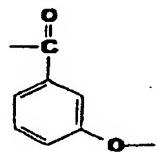
【化53】



で表される繰り返し単位少なくとも約5mol%を含有するが、

ただし、繰り返し単位IIは、ポリマーが、単位(Va), (Vb)および(Vd)およびそれらの混合物からなる群より選択される単位の合計約0-約5mol%と組合わさって、

【化54】



をも含有する場合(および時)、ポリマー中に、少なくとも約30mol%の量存在するポリマーを生ずる、前記方法。

【請求項27】 請求項1のポリマーから形成される繊維。

【請求項28】 2成分繊維の少なくとも1つの成分が伸縮自在な液晶ポリマーである2成分繊維。

【請求項29】 2成分繊維の少なくとも1つの成分が請求項1のポリマーから形成される2成分繊維。

【請求項30】 前記繊維が、芯一鞘繊維構造；並列繊維構造；チップト繊維構造；マイクローデニール構造；および、混合繊維構造からなる群より選択される構造を有する、請求項29の2成分繊維。

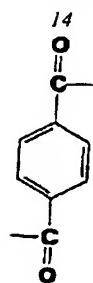
【請求項31】 成分の1つが、ナイロン；低または高密度ポリエチレン；ポリプロピレンおよびポリエチレンテレフタレートからなる群より選択される、請求項30の2成分繊維。

【請求項32】 前記繊維が、約120℃-約160℃の温度で伸長される、請求項29の2成分繊維。

【請求項33】 熱可塑性樹脂の層と、請求項1のポリマーの層とを含む、多層ラミネート。

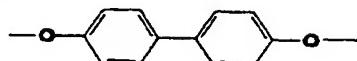
【請求項34】 繰り返し単位IIIが、

【化55】



であり；繰り返し単位IVが、

【化56】



である、請求項33のラミネート。

【請求項35】 繰り返し基Vが、式(Va), (Vc)およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項34のラミネート。

【請求項36】 前記繰り返し基Vが、(Va)である、請求項34のラミネート。

【請求項37】 繰り返し単位Iが、約30-約35mol%の量存在し；繰り返し単位IIが、約30-約35mol%の量存在し；繰り返し単位IIIが、約10-約15mol%の量存在し；繰り返し単位IVが、約20-約30mol%の量存在し；繰り返し単位Vが、約10-約15mol%の量存在する、請求項36のラミネート。

【請求項38】 さらに、接着剤層を含み、前記接着剤層が、エチレン-無水マレイン酸コポリマー；エチレン-メチルアクリレートコポリマー；無水マレイン酸をグラフトさせたエチレン-メチルアクリレートコポリマー；

【請求項39】 エチレン-メチルアクリレート-マレイン酸ターポリマー；エチレン-グリジルメタクリレートコポリマー；エチレン-メチルアクリレート-グリジルメタクリレートターポリマー；エチレン-メチルメタクリレート-アクリル酸ターポリマー；エチレン-ビニルアセテートコポリマー；アルコキシラン改質エチレン-エチルアクリレートコポリマー；エチレン-アクリル酸コポリマー；無水マレイン酸をグラフトさせたポリプロピレンと、ダイマーベースのポリアミドポリエステルとのブレンド；ポリウレタン；ポリエーテルポリウレタン；ポリエステルエラストマーおよびポリエーテルエラストマーからなる群より選択される材料からなる、請求項36のラミネート。

【請求項40】 前記ラミネートが、約120℃-約160℃の温度で伸長される、請求項36のラミネート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フィルム、繊維およびプロー成形された成形品を含む種々の造形物品の製造に使用するのに適した高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーを製造するための方法に関する。本発明は、また、本方法より製造されるポリマー；および、造形物品、例えば、多層ラミネート；および、本ポリマーから製造される2成分繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】異方性溶融体形成ポリマーは、液晶ポリマーまたは“LCPs”としても公知であり、当分野周知である。異方性溶融体形成ポリマーは、溶融相で並列配置の分子鎖を示し、また、“サーモトロピックな”液晶ポリマーとも称される。これら物質の多くは、性質において、全体として芳香族性である。

【0003】サーモトロピックなポリマーとしては、p-ヒドロキシ安息香酸、少なくとも1つの芳香族ジオールおよび少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸から誘導される繰り返し単位を有する芳香族コポリエステル；および、p-ヒドロキシ安息香酸、少なくとも1つの芳香族ジオール、少なくとも1つの芳香族二酸およびアミノフェノールから誘導される繰り返し単位を有する全体として芳香族のコポリエステラミドが挙げられる。結晶質構造を崩壊させる繰り返し単位を包含することはなく、このようなポリマーは、非常に高い融点、例えば、360℃以上を有する傾向があり、それらを溶融加工することが難しい。非並列または“ねじれの多い(kinky)”結合を生ずる繰り返し単位を包含させることができ、融点を低下させるため的一般的な手段である。これらのねじれの多い結合としては、“メタ(meta)”または1,3-芳香族環構造体が挙げられる。

【0004】メタ結合が誘導される一般的な物質としては、m-ヒドロキシ安息香酸、イソフタル酸、レゾルシノールおよびm-アミノフェノールが挙げられる。米国特許N o s. 4, 563, 508; 5, 037, 939；および5, 066, 767は、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ヒドロキノンおよび4, 4'-ビスフェノールから誘導される繰り返し単位を含有するポリマーを開示し；米国特許N o. 4, 912, 193は、p-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'-ビフェノール、テレフタル酸およびイソフタル酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許N o. 4, 966, 956は、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ビフェノールおよびアミノフェノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許N o. 5, 663, 276は、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェノール、イソフタル酸、ヒドロキノンおよび4, 4'-ビフェニルジカルボン酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特

許N o. 5, 089, 594は、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ビフェノール；および、芳香族ジオール、例えば、ヒドロキノンから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許N o. 4, 722, 993は、m-アミノフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸および/またはイソフタル酸、1種以上のヒドロキノン、4, 4'-ビフェノールまたはレゾルシノール；ならびに、所望される場合には、m-ヒドロキシ安息香酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許N o. 5, 399, 656は、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、レゾルシノール；および、芳香族ジオール、例えば、4, 4'-ビフェノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許N o. 5, 025, 082は、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェノール、2, 6-ナフタレンジカルボン酸；および、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、レゾルシノールおよびテトラメチルビフェノールから選択される少なくとも1つの芳香族ジオールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許N o. 5, 798, 432は、p-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ヒドロキノン、p-アミノフェノールおよび4, 4'-ビフェノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示している。

【0005】p-ヒドロキシ安息香酸、少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸および少なくとも1つの芳香族ジオールおよび/またはアミノフェノールから誘導される芳香族ポリマーであるにもかかわらず、メタ結合の存在は、高度に配列された結晶質構造を有する傾向があり、溶融体において延伸可能であるが、概して、溶融状態より低い温度で有意な程度に伸長する能力に欠ける。

【0006】もう1つの類のサーモトロピックなポリマーは、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、少なくとも1つの芳香族二酸および少なくとも1つの芳香族ジオールから誘導される繰り返し単位を有する。このようなポリマーにメタ結合を組込むことは、例えば、以下の文献に記載されており：米国特許N o. 4, 522, 973は、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、ヒドロキノンおよびイソフタル酸および/またはテレフタル酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許N o. 4, 920, 197は、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、テレフタル酸、イソフタル酸およびレゾルシノールから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し；米国特許N o. 4, 937, 310は、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、テレフタル酸、イソフタル酸およびレゾルシノールから誘導される繰り返し単位を有す

るポリマーを開示し：米国特許No. 4, 918, 154は、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、テレフタル酸および／またはイソフタル酸、レゾルシノールおよびヒドロキノンから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示し：米国特許No. 4, 983, 713は、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェノールおよびイソフタル酸から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを開示している。これら特許の実施例に記載されたポリマーは、整列された結晶質構造を有する傾向があり、高度に伸縮自在な物質であるとは考えられない。

【0007】さらに最近の特許は、非晶質物質を含む液晶ポリマーを開示している。米国特許No. 5,525,700の実施例5は、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、ヒドロキノン、テレフタル酸、4,4'-ビフェノールおよび2,6-ナフタレンジカルボン酸から誘導される繰り返し単位を有する非晶質ポリマーと思われるものに係る。同繰り返し単位から誘導される結晶質ポリマーもまた開示されている。事実、この特許によって例示されている数多くのポリマーのうち、実施例5以外は、全て、結晶質物質である。実施例5は、高度に伸縮自在なポリマーであるとは考えられない。

【0008】米国特許No. 5, 656, 714は、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸、テレフタル酸、4, 4'ービフェノールおよびレゾルシノールから誘導される繰り返し単位を有する、非晶質で、かつ、“半結晶質”ポリマーとでも称されるものを開示している。実施例IおよびIXの非晶質ポリマー製の繊維は、それらのスパン長さとして、それぞれ、73倍および30倍に延伸されることが報告されている。実施例IおよびIXとは別に、例として挙げられたポリマーの伸縮性に関するさらなるデータは提供されていない。米国特許No. 5, 656, 714によって例証されたポリマーは、それらの結晶質度合いが変化し；これらポリマーの全てではないが、若干は、高度に伸縮自在である。

【0009】より低温で伸縮自在なLCPsは、多様な範囲の最終使用用途を有する。T_gより高い温度であって、LCPが溶融状態である温度以下において高度に伸縮自在な、T_g150℃以下（すなわち、示差走査熱量計または“DSC”によって測定したガラス転移温度の開始）を有する非晶質LCPsは、低温で伸長され、延伸されるかまたは加工される物品の製造において特に興味深い。慣用的なフィルム形成ポリマー、例えば、ポリオレフィン類もしくはポリアルキレンテレフタレート、例えば、PBTまたはPETの加工温度より低い温度で伸縮自在な液晶ポリマーは、多層物品、例えば、フィルム、ラミネート、プロー成形容器等の製造に使用するの

に特に望ましい。これらの多層用途において、液晶ポリマーのバリヤー、機械的および／または光学的性質は、典型的には、慣用的な熱可塑性樹脂からは達成されない利点を提供する。1999年7月14日に公開されたEP0928683A2は、米国特許No.5,656,714において開示されたタイプの全体として芳香族性の液晶ポリマーから形成されるラミネートを含む多様な多層ラミネートを開示している。

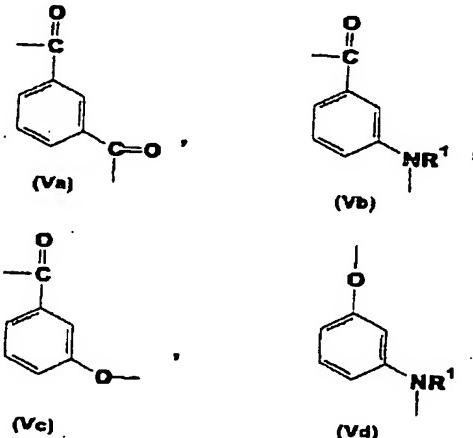
【0010】高度に伸縮自在な非晶質LCPsを製造するための方法およびかくして形成されるLCPsが所望されている。

[0011]

【課題を解決するための手段】さて、高度に伸縮自在な非晶質異方性ポリマーを製造するためには、狭く定義された量の特異な繰り返し単位を有するポリマーを生じさせることが必要であることが見出された。1つの実施態様において、本発明は、高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーを形成するための方針であって

[0012]

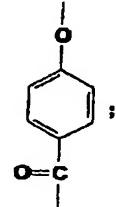
20 化 57



【0013】〔式中、R'は、独立に、水素；および、C₁—C₆アルキルからなる群より選択される。〕およびそれらの混合物からなる群より選択される繰り返し単位Vを、繰り返し単位I、II、IIIおよびIVを含むポリマーに配合することを含み、繰り返し単位Iが、

40 [0014]

【化 5 8】



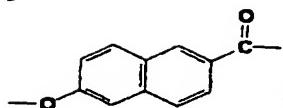
【0015】であり；繰り返し単位「」が、

[0016]

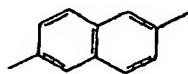
19

20

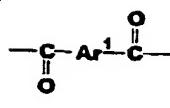
【化59】



【0017】であり；繰り返し単位ⅢIが、
【0018】

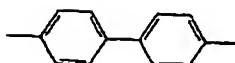


* 【化60】



III

【0019】〔式中、Ar¹は、
【0020】
【化61】



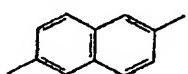
【0021】およびそれらの混合物からなる群より選択される。〕であり；繰り返し単位IVが、

【0022】

【化62】

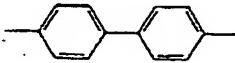


IV



※ 【0023】〔式中、Ar²は、

【0024】
【化63】



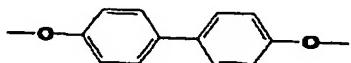
【0025】およびそれらの混合物からなる群より選択され、Xは、独立に、OおよびNR²[ここで、R²は、独立に、水素；および、C₁—C₆アルキルからなる群より選択される。]からなる群より選択される。〕であり；本質的に、約15—約60mol%の繰り返し単位I；約15—約60mol%の繰り返し単位II；約5—約20mol%の繰り返し単位III；約5—約30mol%の繰り返し単位IV；および、約7—約15mol%の繰り返し単位Vからなり；かつ、

(a) 繰り返し単位IおよびIIは、合わせて、ポリマー中に、約50—約75mol%の量存在し；

(b) ポリマーは、式：

【0026】

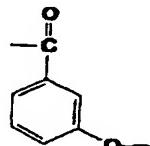
【化64】



【0027】で表される繰り返し単位少なくとも約5mol%を含有するが、ただし、繰り返し単位IIは、ポリマーが、単位(Va)、(Vb)および(Vd)およびそれらの混合物からなる群より選択される単位の合計約0—約5mol%と組合わざって、単位V：

【0028】

【化65】



30 【0029】をも含有する場合（および時）、ポリマー中に、少なくとも約30mol%の量存在するポリマーを生ずる方法に係る。さらなる実施態様において、本発明は、直上のパラグラフに記載した方法に従い製造される異方性溶融体形成ポリマー；および、このようなポリマーから形成される伸長された物品に係る。

【0030】本発明の方法は、高度に伸縮自在な非晶質ポリマーを生成する。ポリマーは、それらが十分に定義された融点またはT_g（すなわち、示差走査熱量計によって測定したネマチック吸熱ピークのための固体）を欠く点で非晶質であると考えられる。古典的な融点が存在しないのにかかわらず、本ポリマーは、それらの溶融加工性を定義するネマチック流体転移温度に対する固体を有する。本発明に従い製造されるポリマーは、約270°Cより低い温度で溶融加工可能である。さらに、このようなポリマーは、約150°C以下のT_g値を有する。好ましくは、ポリマーは、約130°C以下のT_g値を有し、最も好ましくは、約120°C以下のT_g値を有する。ポリオレフィン類との同時押出用途のためには、220°C以下の温度で溶融加工可能なポリマーが特に重要な

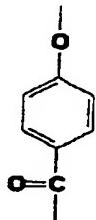
50 である。

【0031】上記したように、液晶ポリマーの熱的性質は、組成によって変わる。ほとんど全ての液晶ポリマーは、溶融体で伸縮自在であるが、それらが溶融するよりも低い温度で伸縮自在なものは比較的少ない。ポリマーが伸長または延伸される度合いは、伸長が生ずる温度：および、伸長される物質の形状および寸法に依存する。本発明のLCPsは、以下の実施例に記載する方法に従い試験されるテープに紡糸される時に、破断点での破断歪のパーセンテージ（本明細書において、ポリマーの伸縮可能性の度合いとも称する。）少なくとも100%を示す。本出願において、“伸縮自在な（stretchable）”ポリマーという用語は、以下の実施例に記載する方法に従うテープが破断または破壊される前に、ポリマー製のテープが少なくとも100%の伸びまで伸長可能である（すなわち、%100破断歪）ことをいう。本発明に従い製造される幾つかのポリマーは、伸長可能性の度合い少なくとも約200%、場合によっては、少なくとも300%を有する。

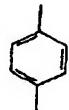
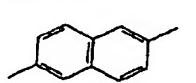
【0032】本発明によって形成される異方性溶融相形成ポリマーは、本質的に、少なくとも5種の異なる繰り返し単位からなる。本ポリマーの単位Iは、パラ-オキシベンゾイル単位と称され、構造式：

【0033】

【化66】



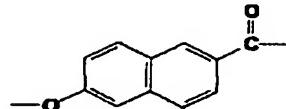
【0034】を有する。構造式に特に例示しないが、単位Iの芳香族環に存在する水素原子の少なくとも幾つかは、置換されていてもよい。繰り返し単位Iが誘導される典型的な前駆体のうちには、4-ヒドロキシ安息香酸；3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸；3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸；3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸；3-フェニル-4-ヒドロキシ安息香酸；3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸；3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸；3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸等が含まれる。好ましい実施態様において、繰り返し単位I上に環置換が存在しない。繰り返し単位Iは、本発明のポリマー中に、約15-約60mol%の量存在し；好ましくは、約20-約40mol%の量存在する。



【0035】本発明の繰り返し単位IIは、6-オキシ-2-ナフトイル単位と称し、構造式：

【0036】

【化67】

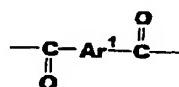


【0037】を有する。繰り返し単位Iの場合におけるように、繰り返し卖位IIの芳香族環構造上に存在する水素原子の少なくとも幾つかは、置換されていてもよい。このような置換基の例は、1-4個の炭素原子を有するアルキル基、1-4個の炭素原子を有するアルコキシ基、フェニル、ハロゲン（例えば、Cl、BrおよびI）およびこれらの混合である。繰り返し卖位IIが誘導される典型的な前駆体は、芳香族ヒドロキシナフトン酸であり、これらとしては、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸；6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトン酸；6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトン酸；6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトン酸；6-ヒドロキシ-5-フェニル-2-ナフトン酸；6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトン酸；6-ヒドロキシ-5, 7-ジクロロ-2-ナフトン酸等が挙げられる。好ましい実施態様において、繰り返し卖位II上に環置換基は存在しない。繰り返し卖位IIは、繰り返し卖位Vがメタ-オキシベンゾイル単位の有意な量を構成する時以外には、本ポリマー中に、約15-約60mol%の量、好ましくは、約20-約40mol%の量存在するが、繰り返し卖位Vが少量存在するかまたはさらなるメタ卖位が存在しない場合には、単位IIは、約30-約60mol%の量存在するであろう。さらに、繰り返し卖位IおよびIIは、合わせて、本ポリマーの約50-約75mol%、好ましくは、約60-約70mol%を構成する。

【0038】本ポリマーの繰り返し卖位IIIは、構造式：

【0039】

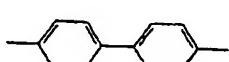
【化68】



【0040】〔式中、Ar¹は、

【0041】

【化69】

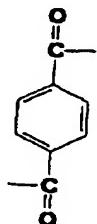


23

【0042】およびこれらの混合物からなる群より選択される2価の基である。】を有する。上記式には特に示していないが、繰り返し単位IIIの芳香族環構造は、繰り返し単位Iについて記載したのと同様に置換されていてもよい。好ましくは、繰り返し単位III上に環置換は存在しない。繰り返し単位IIIが誘導されることのできる典型的な前駆体は、芳香族二酸、例えば、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸等である。好ましい実施態様において、繰り返し単位III上に環置換は存在しない。繰り返し単位IIIは、本発明のポリマー中に、約5-約20mol%の量、好ましくは、約10-約15mol%の量存在する。興味深い1つの実施態様において、繰り返し単位IIIは、式：

【0043】

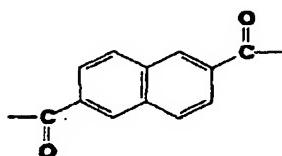
【化70】



【0044】を有する単位からなる。興味深いもう1つの実施態様において、繰り返し単位IIIは、式：

【0045】

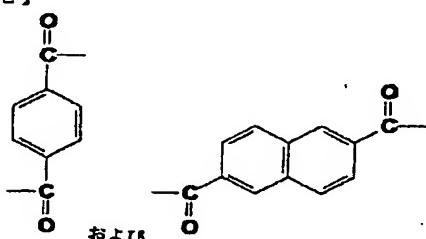
【化71】



【0046】で表される単位からなる。なお興味深いもう1つの実施態様において、繰り返し単位IIIは、

【0047】

【化72】



【0056】の混合物からなる。本ポリマーの繰り返し単位Vは、

* 【0048】およびその混合物からなる群より選択される単位からなる。本ポリマーの繰り返し単位IVは、式：

【0049】

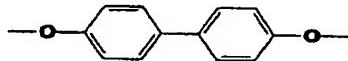
【化73】



【0050】【式中、Ar²およびXは、先に定義した。】を有する。示した構造式に特に示していないが、繰り返し単位IVの芳香族環構造は、繰り返し単位Iについて記載したそれと同様に置換されていてもよい。繰り返し単位IVが誘導される典型的な前駆体は、芳香族ジオール、例えば、4, 4'-ビフェノール、ヒドロキノン、2, 6-ナフタレンジオール、p-アミノフェノール等である。好ましくは、繰り返し単位IV上に環置換は存在しない。繰り返し単位IVは、本発明のポリマー中に、約5-約30mol%の量、好ましくは、約20-約30mol%の量存在する。本発明の実施において、本ポリマーは、式：

20 【0051】

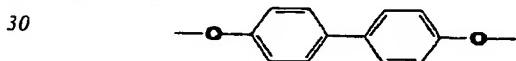
【化74】



【0052】で表される繰り返し単位少なくとも約5mol%を含有する。特に興味深い1つの実施態様において、繰り返し単位IVは、式：

【0053】

【化75】



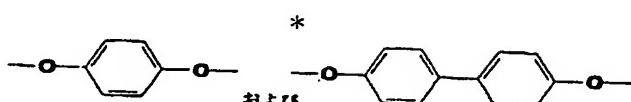
【0054】で表される単位からなる。興味深いもう1つの実施態様において、繰り返し単位IVは、以下の：

【0055】

【化76】

40

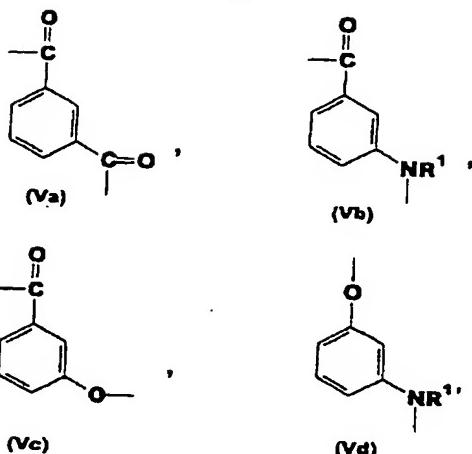
*



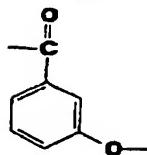
【0057】

50 【化77】

25



26

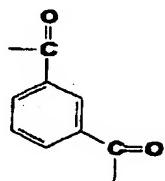


【0058】〔式中、R¹は、独立に、水素；および、C₁—C₆アルキルからなる群より選択される。〕およびそれらの混合物からなる群より選択される。上記した構造式に特に示していないが、繰り返し単位Vの芳香族環構造は、繰り返し単位Iについて記載したそれと同様に置換されていてもよい。好ましくは、繰り返し単位V上に環置換は存在しない。繰り返し単位Vが誘導される典型的な前駆体のうちには、イソフタル酸、m-アミノフェノール、m-ヒドロキシ安息香酸およびm-アミノ安息香酸が含まれる。本発明の実施において、繰り返し単位Vは、本ポリマー中に、約7—約15mol%の量、好ましくは、約10—約15mol%の量存在する。

【0059】繰り返し単位Vおよび種々の構成モノマーの相対量の選択は、熱的性質、例えば、本ポリマーの溶融加工性および伸縮性に影響を及ぼす因子である。繰り返し単位Vが、イソフタロイル部分：

【0060】

【化78】



【0061】である時、生ずるポリマーは、120℃より低いT_g値を有する傾向がある。存在するイソフタル部分が約10—約15mol%である時、生ずるポリマーは、典型的には、特に高度の伸縮性を示す。

【0062】繰り返し単位Vが、メターオキシベンゾイル単位：

【0063】

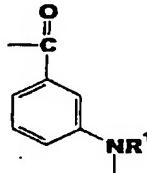
【化79】

【0064】である時、生ずるポリマーは、120より低いT_g値を有する傾向がある。しかし、メターオキシベンゾイル繰り返し単位は、イソフタロイル単位ほど伸縮性に強い効果を及ぼさない。繰り返し単位Vがメターオキシベンゾイル単位の有意な量を構成するか、少量存在するかまたはさらなるメタ単位が存在しない時、繰り返し単位Iの約30mol%の最少量が、また、高度に伸縮自在となるポリマーについて存在する必要がある。

【0065】繰り返し単位Vが、生ずるポリマーに対するエステルアミド結合を導入する部分である時、すなわち、繰り返し単位Vが、

【0066】

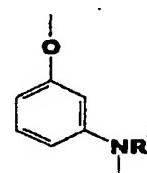
【化80】



【0067】(メターアミノベンゾイル部分とも称す。)であるか、または、

【0068】

【化81】



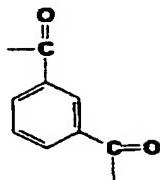
【0069】(1, 3-オキシアミノベンゼン部分とも称す。)である時、生ずるポリマーのT_g値は、繰り返し単位Vがイソフタロイルまたはメターベンゾイル単位からなる同様のポリマーのそれよりも大きくなる傾向がある。このようなエステルアミド結合を有するポリマーのネマチック転移温度に対する固体も、また、増大し、その加工温度も高くなる。

【0070】より低いT_g値が所望される時、繰り返し単位Vは、好ましくは、

【0071】

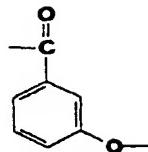
【化82】

27



および

28



【0072】およびそれらの混合物からなる群より選択される。エステルまたはエステルアミド結合を生ずるその他の単位も少量存在することができるが、ただし、このような単位は、本発明によって所望される性質に影響を及ぼさない程度とする。当業者であれば、本ポリマー中に存在するジオキシ単位およびオキシアミノ単位の合計量がジカルボキシ単位の合計量に実質的に等しいであろうことが明らかであろう。概して、種々の繰り返し単位は、ランダム配置で生ずるポリマー中に存在するであろう。好ましくは、ポリマーは、全体として、芳香族物質である。

【0073】本発明の方法によって形成されるポリマーは、一般に、約10,000—約80,000の重量平均分子量を示す。好ましい分子量は、一部、意図する最終使用用途に依存するであろう。例えば、繊維およびフィルム用途において、約20,000—約40,000の重量平均分子量が一般的に重要である。ポリマーは、典型的には、等体積のペンタフルオロフェノールおよびヘキサフルオロイソプロパノールの混合物中、0.1重量%の溶液として25℃で測定した固有粘度少なくとも約1.0dl/gを示し、固有粘度約3.0dl/g—約7.0dl/gを有するポリマーが特に興味深い。

【0074】本ポリマーの特徴は、異方性溶融相の形成である。かくして、溶融体において、ポリマー鎖が剪断方向に延伸される傾向が存在する。このようなサーモトロピックな性質は、造形物品を形成するために容易に溶融加工できる(amenable)温度で明らかである。溶融体における異方性は、慣用的な偏光マイクロスコピテクニクによって確認することができる。

【0075】本発明のポリマーは、典型的には、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸、ジオール、および、存在する時には、ヒドロキシアミン、ならびに、アミノカルボン酸反応体のアセテート形を介して進行する重合反応によって製造される。かくして、ブレアセチル化ヒドロキシル基およびアミノ基を有する反応体を出発物質として使用し、反応混合物を重縮合温度まで加熱し、所望されるポリマー粘度に到達するまで反応を維持することが可能である。これとは別に、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール、および、存在する時には、ヒドロキシアミン、ならびに、アミノカルボン酸を無水酢酸と反応させてin situでアセチル化し、酢酸副生物を除去し、エステル化させた反応体を芳香族二酸と合わせて、重縮合温度まで加熱し、所望されるポリマー粘度に到達するまで反応を維持することが可能で

ある。芳香族二酸反応体は、アセチル化反応の間、存在させてもよいが、しかし、必ずしも、その必要はない。アセチル化および重縮合反応を单一の反応器内で行う場合には、单一工程で反応体物質を反応器内に装填するのが一般的である。

【0076】別個のアセチル化反応器および重合反応器を使用する場合には、二酸成分をアセチル化反応器ではなく、重合反応器に導入することが望ましい。アセチル化反応および重縮合反応は、典型的には、適当な触媒の存在で行われる。このような触媒は、当分野で周知であり、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩、例えば、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。このような触媒は、典型的には、繰り返し単位前駆体の合計重量に基づき、約50—約500ppm量使用される。

【0077】アセチル化は、概して、約90℃の温度で開始される。アセチル化の初期段階において、気相温度を酢酸副生物および無水酢酸が蒸留され始める温度より低い温度に維持するために、好ましくは、還流を使用する。アセチル化の初期段階の間の温度は、典型的には、90℃—150℃の範囲であり、好ましくは、約100℃—約130℃の範囲である。アセチル化反応を完了するために、ついで、反応混合物は、最終溶融温度約150℃—約220℃、好ましくは、約150℃—約200℃に加熱されるが、180℃—200℃の温度が特に重要である。この点で、還流を使用する場合、気相温度は、酢酸の沸点を上回るが、残留無水酢酸を残留させるのに十分低く維持される。

【0078】反応の完了を実質的に確実にするためには、アセチル化を実施するのに過剰量の無水酢酸を使用することが望ましい。使用される過剰の無水物の量は、還流のあるなしを含め、使用される個々のアセチル化条件に依存して変わる。存在する反応体ヒドロキシル基の合計モルに基づく無水酢酸の約1—約10mol-%の過剰使用が一般的である。

【0079】アセチル化の完了および化学量論量の均衡を維持するためには、無水物の損失を最小とするべきである。酢酸は、約118℃の温度で気化する。より高い温度、すなわち、約140℃で、無水酢酸もまた気化し始める。反応器に気相還流を制御する手段を設けることが望ましい。約120℃—約130℃の気相還流温度を維持することが特に望ましい。

【0080】アセチル化された出発物質の重縮合は、概して、約210℃—約260℃の範囲内の温度で生じ始

める。酢酸もまた重合反応の副生物であるので、重縮合反応を実施する時に、気相還流を制御することが望ましい。気相還流制御がない場合には、無水酢酸、アセトキシ安息香酸およびその他の揮発性物質が、重合温度が上昇するにつれて気化する。合成される個々のポリマーに応じ、重合反応の間、約120℃—約130℃の気相還流温度を維持することが好ましい。

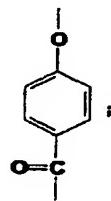
【0081】最終重合温度に近づいたら、酢酸および無水酢酸の沸点より高い沸点を有する反応の揮発性副生物を除去する必要がある。したがって、約250℃—約300℃の反応器温度で、使用される場合には、気相還流は、概して、より高い気相温度を可能とするように調整されるか、または、中断される。重合は、概して、所望されるポリマー粘度に到達するまで、進行させられる。溶融体において分子量を構築するために、重合反応は、概して、減圧下で行われ、その目的は、重縮合の最終段階の間に形成される揮発物の除去を促進することである。

【0082】重合に続き、溶融されたポリマーは、典型的には、所望される配置を有するダイに固定された押出オリフィスを介して、反応器から取り出し、冷却し、収集する。一般に、溶融体は、穿孔されたダイを介して取り出され、ストランドを形成し、このストランドは、水浴中で巻き取り、ペレット化し、乾燥される。

【0083】特に興味深い実施態様において、本発明は、繰り返し単位I, II, III, IVおよびVから本質的になる高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーであり、繰り返し単位Iが、

【0084】

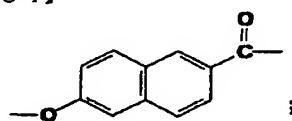
【化83】



【0085】であり；繰り返し単位IIが、

【0086】

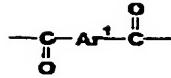
【化84】



【0087】であり；繰り返し単位IIIが、

【0088】

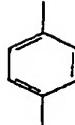
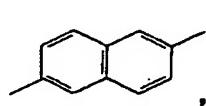
【化85】



【0089】【式中、Ar¹は、

【0090】

【化86】



【0091】およびそれらの混合物からなる群より選択される。】であり；繰り返し単位IVが、

【0092】

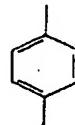
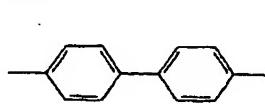
【化87】



【0093】【式中、Ar²は、

【0094】

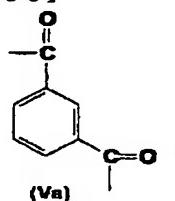
【化88】



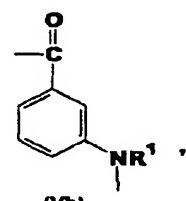
【0095】およびそれらの混合物からなる群より選択される。】であり；繰り返し単位Vが、

【0096】

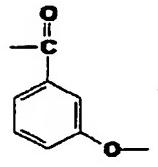
【化89】



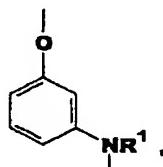
(Va)



(Vb)



(Vc)



(Vd)

【0097】【ここで、R¹は、水素である。】およびそれらの混合物からなる群より選択され；前記ポリマーが、本質的に、約20—約40mol%の繰り返し単位I；約20—約40mol%の繰り返し単位II；約10—約15mol%の繰り返し単位III；約5—約30mol%の繰り返し単位IV；および、約10—約15mol%の繰り返し単位Vからなり；かつ、

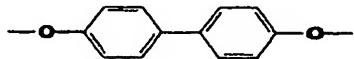
31

(a) 繰り返し単位 I および II は、合わせて、ポリマー中に、約 60—約 70 mol % の量存在し；

(b) ポリマーが、式：

【0098】

【化90】

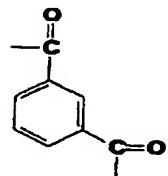


【0099】で表される繰り返し単位少なくとも約 5 mol % を含有し；

(c) ポリマーが、式：

【0100】

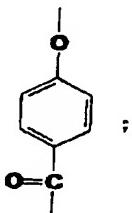
【化91】



【0101】で表される繰り返し単位少なくとも約 5 mol % を含有するポリマーに係る。1つの好ましい実施態様において、本発明は、繰り返し単位 I, III, III I, IV および V から本質的になる高度に伸縮自在な非晶質異方性溶融体形成ポリマーであり、繰り返し単位 I が、

【0102】

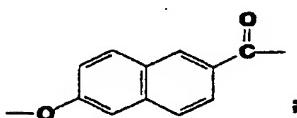
【化92】



【0103】であり；繰り返し単位 II が、

【0104】

【化93】



【0105】であり；繰り返し単位 IV が、

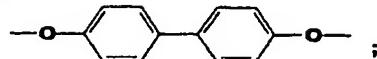
【0106】

【化94】

10 【0107】であり；繰り返し単位 V が、

【0108】

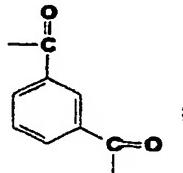
【化95】



【0109】であり；繰り返し単位 V が、

【0110】

【化96】



【0111】であり；前記ポリマーが、本質的に、約 30—約 35 mol % の繰り返し単位 I；約 30—約 35 mol % の繰り返し単位 II；約 10—約 15 mol % の繰り返し単位 III；約 20—約 30 mol % の繰り返し単位 IV；および、約 10—約 15 mol % の繰り返し単位 V からなるポリマーに係る。

【0112】本発明の方法によって製造されるポリマーは、押出および同時押出用途、例えば、繊維、フィルム、シート、ブロー成形物品等の製造に特に十分に適し、それらは、また、射出成形部品の製造においても使用することができる。

【0113】所望される場合には、本ポリマーを含有する組成物は、1種以上のさらなる任意の成分、例えば、着色剤、滑剤、加工助剤、安定剤、充填材、強化材等を含有してもよい。充填材および強化材は、典型的には、繊維およびフィルム用途に使用される組成物中には存在しない。

40 【0114】比較的低温におけるそれらの伸長される能力により、本ポリマーは、多層ラミネート、特に、ブローフィルムおよび容器の製造におけるバリヤー層として使用するのに特に十分に適し、より良好な強度のために多層フィルムに使用される慣用的な熱可塑性樹脂を加工業者が延伸することを可能とし、本 LCPs から製造されるより薄いバリヤー層でより良好な酸素および水分バリヤー抵抗性を得ることを可能にする。興味深いブローフィルムおよび容器としては、1種以上の中间層、例えば、接着剤層が所望によりバリヤーとポリオレフィン層との間に介在するポリオレフィン/バリヤー層/ポリオ

レフィン構造体を有する多層ラミネートが挙げられる。【0115】このような多層ラミネートに一般に使用されるポリオレフィンは、ポリオレフィンホモポリマーおよびコポリマー、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート等である。選択されるポリオレフィンは、重要とされる最終使用用途に応じて変化する。また、接着剤層もまたポリオレフィンをLCPに接着させるために使用することもできる。いずれの適した接着物質も接着剤層として使用することができ、例えば、エチレンーマレイン酸無水物コポリマー、エチレンーメチルアクリレートコポリマー、無水マレイン酸をグラフトさせたエチレンーメチルアクリレートコポリマー、エチレンーメチルアクリレートーマレイン酸ターポリマー、エチレンーグリジルメタクリレートコポリマー、エチレンーメチルアクリレートーグリジルメタクリレートターポリマー、エチレンーメチルメタクリレートーアクリル酸ターポリマー、エチレンービニルアセテートコポリマー、アルコキシラン改質エチレンーエチルアクリレートコポリマー、エチレンーアクリル酸コポリマー；および、無水マレイン酸をグラフトさせたポリプロピレンと、ダイマーベースのポリアミド(a dimer based polyamide)とのブレンドが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0116】1以上の中間体層を所望によりバリヤー層とポリエステル層との間に介在させたポリアルキレンテレフタレート／バリヤー層／ポリアルキレンテレフタレート構造を有するもののようなポリエステル製の多層ラミネートもまた重要である。このようなラミネートの製造における特に重要なポリアルキレンテレフタレートとしては、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートが挙げられる。また、ポリエステルをLCPに接着させるために、接着剤層を使用することができる。いずれの適した接着剤物質も接着剤層として使用することができ、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルエラストマーおよびポリエーテルエラストマーが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0117】本ポリマーにより層として使用することのできるもう1つの熱可塑性樹脂は、ナイロンのようなポリアミドである。多層ラミネートにおいて、バリヤー層の厚さは、典型的には、1-25ミクロンの範囲であるが、個々の最終使用用途に依存するであろう。

【0118】先に考察したように、これらラミネートの大きな利点は、慣用的な熱可塑性樹脂を伸長するのに典型的に使用される温度(例えば、120°C-160°C)でそれらを伸長することができることである。ラミネートの伸長は、慣用的な熱可塑性樹脂ポリマーを延伸させ、ラミネートの強さを改良する。慣用的なLCPsは、それらの溶融状態より下ではそれらが伸長されないので、典型的には、延伸した多層ラミネートにおいて使

用されない。

【0119】伸縮自在な液晶ポリマーが特に適した1つの用途は、慣用的な繊維形成装置を使用する、繊維、例えば、モノフィラメント、マルチフィラメントおよび2成分繊維の製造である。

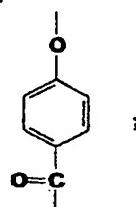
【0120】特に、伸縮自在な液晶ポリマーは、2成分繊維における少なくとも1つの成分として使用することができる。2成分繊維は、周知であり、異なる相対粘度を有するポリマーからそれぞれ形成される少なくとも2つの異なる断面領域を有する繊維として定義することができる。異なる領域は、少なくとも2つの異なるポリマーによって形成されるか、または、異なる相対粘度を有する同一ポリマー類によって形成される。2成分繊維としては、芯-鞘繊維構造；並列繊維構造(side-by-side fiber structure)；チップト繊維構造(tipped fiber structure)；マイクローデニール構造；および、混合繊維構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。2成分繊維構造体のこれらのタイプは、米国特許No. 6,074,590に記載されており、この特許は、参考とすることによって、本明細書に組込む。

【0121】いずれのタイプの伸縮自在な液晶ポリマーも2成分繊維において使用することができる。好ましくは、伸縮自在な液晶ポリマーは、全体として芳香族であり、さらに好ましくは、繰り返し単位I, II, III, IVおよびVを有する本発明の伸縮自在な液晶ポリマーである。

【0122】その他の好ましい伸縮自在な液晶ポリマーは、米国特許No. 5,656,714に開示されているものと同様であり、この特許は、参考とすることによって、本明細書に組込む。この場合において、ポリマーは、繰り返し単位I, II, III, IVおよびVによって構成され、繰り返し単位Iが、

【0123】

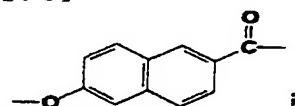
【化97】



【0124】であり；繰り返し単位IIが、

【0125】

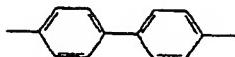
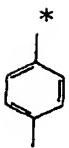
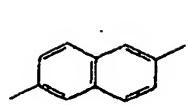
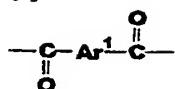
【化98】



【0126】であり；繰り返し単位IIIが、
【0127】

35

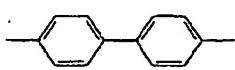
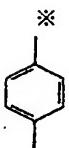
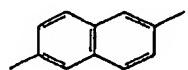
【化99】



【0130】およびそれらの混合物からなる群より選択される。]であり；繰り返し単位IVが、

【0131】

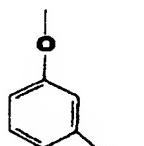
【化101】



【0134】およびそれらの混合物からなる群より選択され、Xは、OおよびNR²[ここで、R²は、独立に、水素；および、C₁—C₆アルキルからなる群より選択される。]からなる群より選択される。]であり；繰り返し単位Vが、

【0135】

【化103】

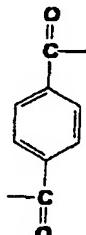


(Ve)

【0136】であり；好ましくは、繰り返し単位IIIが、

【0137】

【化104】



【0138】であるのがよく；繰り返し単位IVが、

【0139】

【化105】

* 【0128】 [式中、Ar¹は、

【0129】

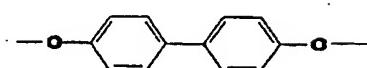
【化100】

36

10 ≈ 【0132】 [式中、Ar²は、

【0133】

【化102】



【0140】であるのがよい。さらに好ましくは、伸縮自在な液晶ポリマーは、約20—約40mol%の量存在する繰り返し単位I、約10—約40mol%の量存在する繰り返し単位II、約15—約30mol%の量存在する繰り返し単位III、約5—約20mol%の量存在する繰り返し単位IV、および、約5—約20mol%の量存在する繰り返し単位Vを有するであろう。

【0141】上記開示した伸縮自在な液晶ポリマーは、押出後の延伸プロセスに使用される温度でそれらを伸長させることができるので、2成分纖維の成分の1つとして使用するのに十分適している。慣用的な熱可塑性樹脂を使用する2成分纖維は、ポリマーを延伸するために、押出後の延伸プロセスで伸長され、纖維の強さが改良される。慣用的な液晶ポリマーは、慣用的な熱可塑性樹脂を伸長するために使用される温度でそれらを伸長することができないので、ポスト延伸プロセスで2成分纖維の成分の1つとして使用することができない。

【0142】纖維形成ポリマーのいずれの適したタイプも2成分纖維の他方の成分の1つとして使用することができる。使用することのできる適したポリマーの類としては、ポリアミド類、ポリエステル類、アクリル類およびポリオレフィン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、ナイロン、低および高密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンテレフタレートを2成分纖維の他の成分の1つとして使用することができる。

50 【0143】2成分纖維は、慣用的な纖維形成プロセス

および装置、例えば、米国特許No.s. 6, 074, 590; 5, 948, 528; 5, 618, 479; 5, 162, 074; 5, 125, 818; 5, 344, 297および5, 445, 884に記載されているものを使用して紡糸され、これら特許は、参考とすることによって、本明細書に組込む。基本的には、2成分纖維の紡糸は、異なる成分が合わさって所望される予め決められた配置を生ずる単一フィラメントを形成するための2つ以上の成分の同時押出を含む。

【0144】先に記載したように、伸縮自在な液晶ポリマーは、2成分纖維のいずれかの成分として使用することができます。例えば、芯—鞘纖維において、伸縮自在な液晶ポリマーは、芯成分または鞘成分のいずれかとして使用することができます。1つのこのような例は、芯として伸縮自在な液晶ポリマーを、鞘としてポリエチレンテレフタレートを有するであろう。伸縮自在な液晶ポリマー芯成分は、高モジュラスおよび韌性ならびに室温での低い伸びに影響を及ぼす。もう1つの例は、鞘として伸縮自在な液晶ポリマーを、芯としてポリエチレンテレフタレートを有し、伸縮自在な液晶ポリマーの優れたパリヤー特性により、過酷な環境に対する抵抗性能が改良される。

【0145】

【実施例】以下の実施例は、本発明をさらに例示するために記載する。しかし、これら実施例は、本発明を何ら制限する意図はない。

【0146】実施例1-24および比較実施例C1-C10

ステンレススチール製の“C”一形状の攪拌器、ガス導入チューブ、熱電対、蒸留トラップ；および、冷却器および受器を取りつけたビグルーカラムを備えた3径シリンドー形状のフラスコに、414gのp-ヒドロキシ安息香酸；564gの6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸；166gのテレフタル酸；166gのイソフタル酸；372gの4, 4'-ビフェノール；1051.7gの無水酢酸；0.21gの酢酸カリウム(60ppm)；を加えた。

【0147】フラスコは、排気により酸素をバージし、乾燥窒素でフラッシュし、電気的に加熱される流動床砂浴に浸漬した。フラスコの内容物をほぼ150℃まで加热し、その間、75rpmで攪拌して、ヒドロキシル基をアセチル化した。温度を150℃-220℃に70分間かけて上昇させ、副生物の酢酸を蒸留した。重合は、220℃で開始し、バッチ温度を130分間かけて34

0℃まで上昇させた。この間、発生する酢酸を蒸留によって除去した。340℃に30分間保持した後、減圧とし、圧力を徐々に20分間かけてほぼ5mmHgまで低下させた。攪拌器速度を維持するために必要とされるトルクが所望される溶融体粘度を示すのに必要とされる標的値に到達するまで減圧を維持した。標的トルクにおいて、減圧を中断し、フラスコを乾燥窒素で大気圧まで持って行った。

【0148】本方法は、等体積のペンタフルオロフェノールおよびヘキサフルオロイソプロパノールの混合物中0.1重量%のポリマー溶液として25℃で測定し、固有粘度[I. V.] 4.3dl/gを有するポリエステルを生成した。溶融粘度は、1mm径および20mm長さのオリフィスを使用する、キャピラリーレオメーター中、270℃、剪断速度1000sec⁻¹で測定してほぼ1500ボアズであった。

【0149】DSC(20℃/分の加熱速度)は、ポリマーがT_g 115℃を有することを示した。さらなるポリマーを製造し、同様の方法に従い試験した。表1は、使用した反応体モノマーのモル%と合わせて、種々の実施例および比較実施例を列挙する。略号は、以下の通りである：“p-HBA”は、p-ヒドロキシ安息香酸を意味し；“HNA”は、6-ヒドロキシ-2-ナフトン酸を意味し；“TA”は、テレフタル酸を意味し；“NDA”は、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を意味し；“BP”は、4, 4'-ビフェノールを意味し；“HQ”は、ヒドロキノンを意味し；“IA”は、イソフタル酸を意味し；“m-HBA”は、m-ヒドロキシ安息香酸を意味し；“m-AP”は、m-アミノフェノールを意味し；および、“m-ABA”は、m-アミノ安息香酸を意味する。

【0150】全ての重合は、存在するヒドロキシル基およびアミノ基を完全にアセチル化するために十分な無水酢酸を使用し、60ppmの酢酸カリウムの存在で行った。偏光によるホットステージマイクロスコピー(hot stage microscopy)により、全てのポリマーが光学的に異方性であることが確認された。ポリマーは、反応体モノマーのモル充填に対応する繰り返し単位のモル量を含有し、(上記したようにして測定した)ポリマーについてのI. V., M. V. およびT_gデータは、表2に報告する。T_gが報告されているポリマー以外は、ポリマーは、非晶質であった。

【0151】

【表1】

表1

実施例	反応体モノマー (Mole %)							m-HBA	m-AP	m-ABA
	p-HBA	m-HBA	TA	NDA	BP	HQ	IA			
1	30	30	10	--	20	--	10	--	--	--
2	30	30	7.5	--	20	--	12.5	--	--	--
3	35	35	5	--	15	--	10	--	--	--
4	25	25	10	--	25	--	15	--	--	--
5	40	20	10	--	20	--	10	--	--	--
6	20	40	10	--	20	--	10	--	--	--
7	30	30	15	--	15	--	10	--	--	--
8	20	40	15	--	15	--	10	--	--	--
9	30	30	12.5	--	12.5	--	15	--	--	--
10	35	35	10	--	10	--	10	--	--	--
11	30	30	20	--	10	--	10	--	--	--
12	30	30	20	--	5	--	10	--	--	--
13	20	40	20	--	10	--	10	--	--	--
14	40	20	20	--	10	--	10	--	--	--
15	35	35	15	--	7.5	--	7.5	--	--	--
16	25	25	25	--	12.5	--	12.5	--	--	--
17	30	30	12.5	--	12.5	--	12.5	--	--	--
18	30	30	15	--	15	--	15	--	--	--
19	20	40	15	--	15	--	15	--	--	--
20	40	20	15	--	15	--	15	--	--	--
21	35	35	10	--	10	--	10	--	--	--
22	25	25	20	--	20	--	20	--	--	--
23	30	30	10	--	10	--	10	--	--	--
24	40	20	--	--	10	--	10	--	--	--

【0152】

【表2】

【0153】ポリマーは、Micro meltTM装置を使用し、テープに溶融紡糸した。装置には、0.127 mm×6.35 mmのダイが備わっていた。溶融温度は、試料の溶融特性に応じ、約250-300°Cの間で変化させた。処理速度は、0.45 cc/分であり；巻取りローラー速度は、2 rpmであり；パック圧力は、約100 kg/cm²-約290 kg/cm²の範囲であり；ポリマーのT_g（またはT_m）に依存した。生ずるテープは、ほぼ厚さ0.05 mmおよび幅約6 mmを有した。

【0154】5つの試験片、各12.7 cm長さを各テープから切り取った。試験片の厚さは、ほぼ0.0025 mmであり、幅は、ほぼ0.25 mmであると測定された。各試験片を予熱したInstronオープン内に置き、6分間で到達温度とし、ついで、（加熱チャンバを備えた）Instronタイプのユニバーサル試験機で試験し、試験温度150°C（または、より高いT_g値を有するポリマーについては、T_gよりほぼ40°C高い温度）に設定した。ゲージ長さを2.5 mmに設定し、クロスヘッド速度を50.8 mm/分に設定した。破断点で、%破断歪を計算した。試験した5つの試験片についてのデータの平均として表2に%破断歪を報告する。標準偏差もまた示す。

【0155】

【表3】

表1 (継ぎ)

実施例	反応体モノマー (Mole %)	m-ABA									
		p-HBA	HNA	TA	NDA	BP	HQ	IA	m-HBA	m-AP	m-ABA
C1	30	30	20	-	20	-	-	-	-	-	-
C2	30	30	15	-	20	-	-	-	-	-	-
C3	35	35	10	-	15	-	-	-	-	-	-
C4	30	30	17.5	-	17.5	-	-	-	-	-	-
C5	40	20	15	-	15	-	-	-	-	-	-
C6	25	25	20	-	20	-	-	-	-	-	-
C7	20	20	20	-	20	-	-	-	-	-	-
C8	20	20	25	-	25	-	-	-	-	-	-
C9	30	30	20	-	15	-	-	-	-	-	-
C10	30	30	17.5	-	17.5	-	-	-	-	-	-

表2 試験データ

実施例	I.V. (dL/g)	M.V. (ボアズ)	破断 歪 % 平均/標準偏差	試験 温度 (°C)	Tg (°C)
1	4.3	1548	520/220	150	115
2	3.5	1557	340/120	150	114
3	3.5	1474	360/90	150	112
4	2.6	1555	330/70	150	118
5	4.6	1928	280/80	150	113
6	3.9	1615	240/80	150	117
7	4.3	1586	110/30	150	109

【0156】

【表4】
表2(続き)

実施例	I.V. (dL/g)	M.V. (ボアズ)	破断 歪 % 平均/標準偏差	試験 温度 (°C)	Tg (°C)
8	3.7	1473	190/60	150	113
9	2.7	1648	190/30	150	109
10	3.8	1507	350/140	150	108
11	1.6	1527	260/20	170	132
12	1.4	2615	160/40	175	142
13	2.1	2137	270/70	170	134
14	2.0	1772	210/10	175	133
15	2.5	2570	190/10	165	125
16	1.7	1805	180/20	180	139
17	2.3	3041	300/50	185	145
18	2.8	2115	430/90	175	137
19	2.5	1430	910/110	175	136
20	2.6	1691	480/80	175	136
21	2.5	1667	510/60	175	133
22	2.2	826	160/50	170	138
23	3.6	1224	820/160	150	110
24	4.4	1159	980/40	150	111
C1	9.5	2592	2.3/0.2	150	T _m 250
C2	6.7	1899	20/10	150	115
C3	5.9	1778	90/10	150	114
C4	9.8	1661	3/0.3	150	114 (T _m 239)
C5	4.1	1536	40/20	150	108 (T _m 219)
C6	4.0	2338	30/20	150	112
C7	--	3421	紡糸不能	150	115
C8	--	高い	紡糸不能	150	116
C9	3.7	1297	50/20	165	125 (T _m 227)
C10	3.3	1083	60/10	170	129

【0157】実施例1のポリマーを25ミクロン厚さの
フィルムに押出し、生ずるフィルムを酸素透過率および
水分透過率について試験した。試験条件および透過率
は、以下の通りであった：

23℃における酸素の透過率

0%相対湿度において

1. 35cc-25μ /

m²/24 hr. / atm.

100%相対湿度において 1. 27cc-25μ /

m²/24 hr. / atm.

37.8℃における水透過率

0.398g/m²/24hr. データは、実施例1の

ポリマー製のフィルムが酸素透過率および水透過率に関

して良好なバリヤー特性を有することを立証する。

**【0158】実施例26-27および比較実施例C11
多層ラミネート**

バリヤー層として実施例1のポリマーを使用し、多層褐色フィルムを製造した。フィルム実施例26および27は、低密度ポリエチレン(LDPE)／タイ(tie)層／バリヤー層／タイ(tie)層／LDPE構造を有するプローフィルムラインを3つの押出器で製造した。タイまたは接着剤層は、エチレンーグリシルメタクリレートコポリマーであった。これらフィルムは、ブローアップ比約2:1を使用して製造した。フィルムおよび*

*LCPバリヤー層の厚さを表3および表4に示す。

【0159】比較実施例C11は、LCPバリヤー層を有せず、LDPEのみによって構成される単一層フィルムである。この試料は、ブローアップ比2:1を使用して製造した。

【0160】フィルムは、23°Cおよび相対湿度レベル0%と100%とににおける酸素透過率について試験した。酸素透過率データおよび水蒸気透過率データを表3および表4にまとめて示す。

【0161】

【表5】

表3

フィルム実施例	合計厚さ(ミクロン)	バリヤー物質	バリヤー層厚さ(ミクロン)	酸素透過率 23°Cで(cc·25μm/m²日圧)	
				0%の相対湿度で	100%の相対湿度で
26	36.5-37.5	ポリマー1	5.0	11.6	10.6
27	40.0-44.5	ポリマー1	2.5	23.6	22.6
C11	36.5-40.0	なし	--	6929	67774

【0162】

【表6】

表4

フィルム実施例	合計厚さ(ミクロン)	バリヤー物質	バリヤー層厚さ(ミクロン)	水蒸気透過率 37.8°C 100%相対湿度で g-25μm/m²日圧	
				g-25μm/m²日圧	37.8°C
26	35.1	ポリマー1	5.0	43.9	
27	40.2-42.2	ポリマー1	2.5	85.1	
C11	36.5-39.7	なし	--	295	

フロントページの続き

(72)発明者 ロナルド・エヌ・デマルティノ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07470,
ウェイン, マンデヴィル・ドライブ 11
(72)発明者 ジェイムズ・イー・クダ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07023,
ファンウッド, ウィロービー・ロード 91

(72)発明者 ヴィンセント・ジェイ・プロヴィノ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07013,
クリフトン, ペノブスコット・ストリート
34
(72)発明者 ランディ・ジェスター
アメリカ合衆国サウス・カロライナ州
29651, グリーア, レイク・カニンガム
1795

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.